

## **Master I**

# **Module : Propriétés physico-chimiques et mécaniques des polymères**

### **Chapitre I : Généralités sur les Polymères**

### **Chapitre II : Comportement mécanique des Matériaux Polymères.**

- Influence de la température. Polymères amorphes / semi-cristallins.
- Principe d'équivalence temps - température.
- Viscoélasticité linéaire. Modèles rhéologiques spécifiques aux matériaux polymères.
- Mécanismes d'endommagement et de rupture.

### **Chapitre III : Comportement électrique et diélectrique des polymères**

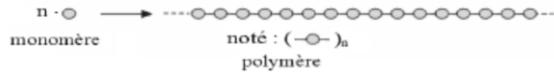
- Définitions - polarisation, permittivité, conductivité,
- Relaxation diélectrique - Modélisation,
- Comportements - types des polymères,
- Analogie comportements mécanique et diélectrique.

# I. Généralités sur les Polymères

## 1. DEFINITION

Les polymères constituent une classe de matériaux qui regroupe tout matériau formé par la répétition d'un nombre  $n$  de petites molécules de faible masse moléculaire appelées « monomères ».

Exemple : Polymère polyéthylène =  $n \cdot$  monomère éthylène ( $C_2H_4$ ).



Les polymères se caractérisent par les propriétés suivantes :

- ce sont des matériaux « **légers** », (masse volumique faible inférieure à 1 500 kg/m<sup>3</sup>, 7800 Acier, 2300 Béton) ;
- ils sont en général **souples**, (module de young inférieur à 5 GPa, 70 GPa l'aluminium et 200 GPa l'acier) ;
- ils **ne sont stables** qu'à des températures modérées, (Généralement se ramollissent ou fondent entre 100 °C et 250 °C) ; un polymère est dit « thermostable » s'il résiste à 300 °C durant quelques instants, la plupart des polymères se dégradent à des températures supérieures ;
- ce sont des **isolants** électriques et thermiques, sauf cas particuliers.

Les polymères les plus connus sont :

- les fibres naturelles : fibres végétales (bois, papier, coton) ; fibres animales (cuir, soie, laine) ; protéines
- les matières plastiques ; les caoutchoucs naturels et artificiels ; les colles ; les peintures ; les résines.

## 2. DEGRE ou INDICE DE POLYMERISATION (DPn ou I)

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire.

Le degré de polymérisation est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule (assemblage des monomères). Lorsque le degré de polymérisation est **inférieur** à 30, on parle d'**oligomère** et lorsqu'il est **supérieur** à 30, c'est un **polymère**.

$$DPn = M/M_0 = M_w/M_n$$

D'où :

**M, M<sub>0</sub>** : sont les masses molaires du **polymère** et du **monomère**.

**M<sub>w</sub>** : Masse molaire en masse : est la masse moléculaire moyenne de toutes les macromolécules présentes dans le matériau,

**M<sub>n</sub>** : Masse molaire en nombre : est la masse moléculaire majoritaire dans le mélange.

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

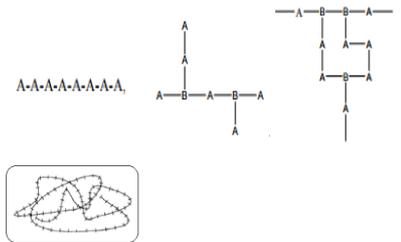
$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

## 3. CLASSEMENT DES POLYMERES

### I. Par structure de monomère ou de chaîne

On distingue :

- Les **homopolymères** : formés à partir d'un unique monomère. Exemple : PS
- Les **copolymères** : formés à partir de monomères différents. Exemple : PET
- Polymères **linéaires** (monodimensionnels) : chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre élevé d'unités monomères.
- Polymères **ramifiés** (bidimensionnel) : ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels
- Polymères **réticulés** (tridimensionnels) : Les monomères sont liées de façon covalente en 3D pour former une seule macromolécule.



## II. Par propriétés thermiques et mécaniques

On distingue :

- Polymère **thermoplastique** : Sous l'effet de la chaleur, il se ramollit et devient malléable, en se refroidissant, il se durcit en conservant la forme donnée à chaud. Ex : Polypropylène, Polystyrène.
- Polymère **thermodurcissable** : Sous l'effet de la chaleur, il devient dur et ne peut plus fondre. Une nouvelle hausse de température mènerait à une destruction du polymère. Ex : Formica, Bakélite.
- Les **élastomères** : Ils s'étirent sous l'effet d'une action mécanique et reviennent à leur forme initiale lorsque l'action mécanique cesse. Ex : caoutchouc, polyester.

## III. Par source

- Des polymères naturels (caoutchouc, protéine, laine).
- Des polymères synthétiques (PET : polyéthylène téréphtalate, PVC : polychlorure de vinyle, PS,...

## IV. Selon l'usage

- Polymères d'usage courant ou de commodité ex : PET
- Polymères techniques (de haute gamme ex : Teflon pour pièces mécanique ex.engrenage)
- Polymères spéciaux (usage restreint en médecine, pharmacie ...)

## 4. SYNTHESSES DES POLYMERES

On obtient les polymères de deux façons différentes :

- **Polyaddition** : on additionne les monomères : Cette réaction concerne les polymères découlant des monomères possédant des fonctions alcène (C=C) (Ex. PE, PS, PVC).
- **Polycondensation** : les monomères réagissent entre eux pour former le polymère. Cette réaction se fait avec élimination de petites molécules. Ex. les polyesters et les polyamides.

## 5. CHARGES & ADDITIFS

Après leur synthèse, les polymères ne sont jamais utilisés tels quels. On leur ajoute diverses substances qui modifient leur comportement, en remplissant différentes fonctions :

- **stabilisants** : le polymère « pur » est fragile. L'emploi de stabilisants permet de limiter les réactions de dégradation ;
- **additifs** : pour faciliter la transformation : lubrifiants, agents de démoulage, etc. ;
- **colorants** : pigments minéraux (dioxyde de titane) ou organiques (noir de carbone) ;
- **plastifiants** : pour rendre le matériau plus souple ;
- **charges (carbonate de calcium, mica, talc) et renforts (fibres de verre)** : réduction du coût et amélioration des propriétés mécaniques (augmentation du module d'élasticité) ;
- **Les absorbeurs d'UV**: retarder ou empêcher l'action des rayons UV qui peuvent modifier la nature chimique et physique du polymère.
- **Les antistatiques**: les plastiques peuvent se charger en électricité statique par frottement (attraction de poussières – problème important pour les emballages alimentaires). Deux modes d'action possibles:
  - 1-rendre la surface du plastique conductrice par ajout d'amines ou d'amides d'acides gras,
  - 2-introduction de microsphères de silice qui évite l'attraction mutuelle entre deux films

polymères.

## 6. Procédés de mise en forme

### I. Mise en œuvre

Pour répondre à toutes les exigences en termes de formes et de cadences, plusieurs méthodes de mise en forme des matériaux polymères ont été développées. Elle peut se faire à partir :

- **Poudres** (revêtements),
- **Solutions** ou **d'émulsions** (peintures, colles et adhésifs, fibres Kevlar),
- **Etat fondu** (cas le plus fréquent),
- **Etat caoutchoutique** (soufflage de bouteilles)
- **Etat solide** (étirage de fibres et de films, usinage de pièces mécaniques).

## **II. Les grands procédés**

- **Extrusion** : fabrication des profilés : plaques, pipes, tubes, feuilles, films, etc.
- **Filage** : obtention de fibres textiles.
- **Injection** : grande variété de pièces, bonne précision et bon aspect de surface, (éléments d'appareils ménagers)
- **Moulage par soufflage** : fabrication des corps creux (bouteilles), (extrusion-soufflage, étirage-soufflage)
- **Extrusion-gonflage** : élaboration de films, sacs, etc. ce procédé n'utilise pas de moule ;
- **Rotomoulage** : pièce fermée, pouvant être de très grandes dimensions (citernes, jouets, ballons, etc.) ;
- **Thermoformage** : pour des pièces de grande surface et de faible épaisseur (emballages, baignoires, etc.) ;
- **Moulage par compression** (compression-transfert) : procédés applicables aux résines thermodurcissables prépolymérisées (partiellement polymérisées) : composants électroniques et des connecteurs